

DIPF 1996-059015

Page 2

H₂ is obtd. by the partial oxidn. and/or steam reforming of CH₃OH using a low temp. Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. A porous metal or ceramic wall (2) separates the reaction chamber (4) from where the H₂ is drawn off (5) and is coated on the reaction chamber side with a layer of Pd/Ag alloy. The reaction chamber (4) temp. is about 220 deg.C and the pressure 5-30 bar. The pressure in the drawing off chamber (5) is 1-5 bar. The reaction is carried out with a mixt. of CH₃OH, steam and a controllable amt. of O₂. Also claimed is the appts. for carrying out the above process, having a temp. adjusting tube (3) passing through the middle of the porous tube (2). Also claimed is a similar appts. with a fluid passing through tube (3) to control the temp. Heat transfer walls which are remote from the Pd/Ag layer on the porous wall are coated with a layer of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. The reaction mixt. passes between the heat transfer walls and the porous walls.

USE - To obtain H₂ for use in fuel cells.

ADVANTAGE - Selective sepn. of the H₂ leads to a high purity prod. which, being free of CO, is suitable for use in fuel cells. The appts. is simple and capable of being used for a technical scale process.

Title Terms: HIGH; PURE; HYDROGEN; FREE; CARBON; MONO; OXIDE; FUEL; CELL; OBTAIN; OXIDATION; STEAM; REFORM; METHANOL; SELECT; SEPARATE; HYDROGEN; OBTAIN

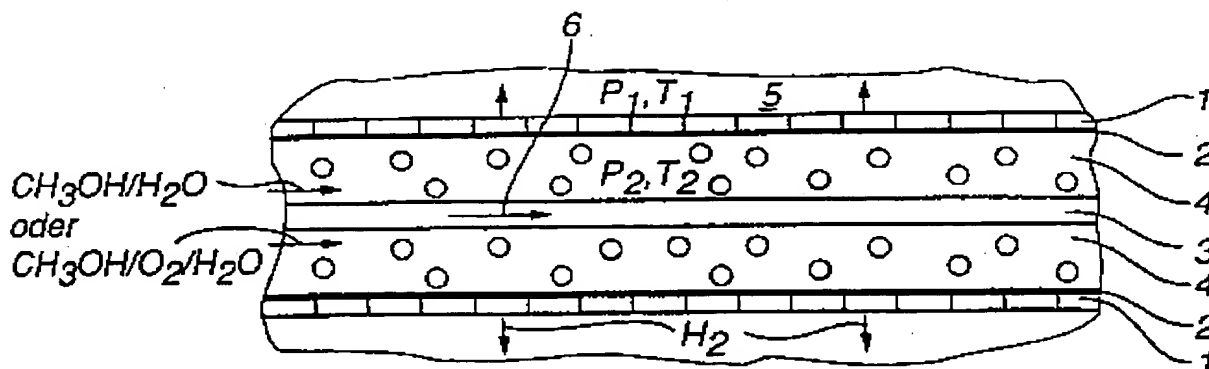
Derwent Accession Number: 1996-059015

Related Accession Number:

Derwent Class: E36; L03; X16

IPC (main):C01B-003/02; (additional): C01B-003/50; H01M-004/94; H01M-008/08

Dwg.1/3



END OF DOCUMENT

Copr. © West 2004 No Claim to Orig. U.S. Govt. Works



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 23 587 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 01 B 3/02
C 01 B 3/50
H 01 M 8/08
H 01 M 4/94

⑳ Aktenzeichen: P 44 23 587.9
㉔ Anmeldetag: 6. 7. 94
㉕ Offenlegungstag: 11. 1. 96

DE 44 23 587 A 1

㉚ Anmelder:
Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

㉚ Erfinder:
Steinwandel, Jürgen, Dr.rer.nat., 88690
Uhdingen-Mühlhofen, DE; Jehle, Walter, Dipl.-Ing.,
88263 Horgenzell, DE; Staneff, Theodor, Dipl.-Ing.,
88697 Bermatingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Wasserstoffgewinnung mittels partieller Oxidation und/oder Wasserdampfpreformierung von Methanol

⑤7 Für moderne Brennstoffzellen ist die hochreine, kohlenmonoxidfreie Gewinnung von Wasserstoff aus Methanol von großer Bedeutung. Dabei ist es bekannt, Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch einer Methanol-Wasserdampf-Reformierung mittels einer Schicht aus einer Pd/Ag-Legierung totalselektiv abzutrennen.

Das neue Verfahren und die neuen Vorrichtungen sehen vorteilhafte Prozeßbedingungen vor, die sich zum Einsatz in Brennstoffzellen eignen. Insbesondere läßt sich durch Steuerung eines zu einem Methanol/Wasserdampf-Gemisch zugegebenen Sauerstoffanteils eine Kombination von Wasserdampfpreformierung und partieller Methanol-Oxidation realisieren. Als Reaktoren werden Rohrbündel- oder Plattenreaktoren vorgeschlagen, die in vorteilhaftem Aufbau eine wasserstoffabtrennende Pd/Ag-Schicht, einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und eine Temperiermöglichkeit beinhalten.

Verwendung in Brennstoffzellen für Kraftfahrzeuge.

DE 44 23 587 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 062/284

7/31

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Wasserstoffgewinnung mittels partieller Oxidation und/oder Wasserdampfreformierung von Methanol.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet dieser Technik der Wasserstoffgewinnung stellen Brennstoffzellen dar, mit denen sich die chemische Energie fossiler Brennstoffe direkt in elektrische Energie umwandeln läßt. Hierfür verwendete, moderne Brennstoffzellen, z. B. PEM-Zellen, erlauben jedoch für einen störungsfreien Betrieb nur ganz geringe Mengen des bei den Methanolumwandlungsreaktionen als Nebenprodukt entstehenden Kohlenmonoxids, z. B. höchstens etwa 50 ppm. Als eine Methode, dieser Schwierigkeit zu begegnen, ist es deshalb bereits bekannt, den Wasserstoff für die Brennstoffzelle durch sogenannte totalelektive Wasserstoffabtrennung aus dem Reaktionsgemisch ausreichend kohlenmonoxidarm abzutrennen.

So wird in der Auslegeschrift DE 12 65 257 eine Brennstoffzellenbatterie beschrieben, bei der eine Wasserdampfreformierung von Methanol bei 200°C in einem Reaktionsraum durchgeführt wird, der von einem Elektrolytraum durch eine dünne, wasserstoffdurchlässige Membranelektrode getrennt ist, die aus einer Palladium-Silber (Pd/Ag)-Legierung besteht und reaktionsraumseitig mit einem Kupfer-Chromoxid-Pulver oder einem anderen Dehydrierungskatalysator belegt ist, wie z. B. Kupfer oder Zinkoxid.

Verfahren und Vorrichtungen zur Wasserdampfreformierung von Methanol mit kombinierter Wasserstoffabtrennung sind des weiteren in den Patentschriften FR 1.417.757 und FR 1.417.758 offenbart. Zur Wasserstoffabtrennung dienen dort poröse Trennwände, die mit einer dünnen Pd/Ag-Beschichtung versehen sind. Als Bedingungen im Reformierraum werden in einem Beispiel eine Temperatur von 350°C und ein Druck von 21 kg/cm² und in einem anderen Beispiel eine Temperatur von 399°C und ein Druck von 14 kg/cm² angegeben. Als Anlagen werden dort ein zylindrischer Reaktionsraum, in welchem eine Mehrzahl von auf zwei Radien gleichmäßig verteilt angeordneten und miteinander in Verbindung stehenden Abtrennröhren angeordnet ist, sowie ein zylindrischer Reaktor mit einem ringförmigen Reaktionsraum beschrieben, in welchem sich ebenfalls eine Mehrzahl von zu einem H₂-Sammelbehälter führenden Abtrennröhren befinden, wobei der Reaktionsraum innen- und außenseitig durch vorbeiströmendes Reaktionsgas einer Verbrennungsreaktion geheizt wird.

Bekannt ist weiterhin die Kombination einer Wasserstoffabtrennung mittels Pd/Ag-Trennwänden mit der Wasserdampfreformierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, unter Einsatz von Reformierungskatalysatoren wie Nickel oder Nickeloxid auf Tonerde bei Temperaturen zwischen etwa 540°C und 985°C und Drücken in der Größenordnung zwischen 1 bar und 5 bar im Wasserstoffabzugsraum sowie in der Größenordnung zwischen 2 bar und 100 bar im Reaktionsraum.

In der Auslegeschrift DE 10 91 990 ist eine Plattenanordnung zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem zugeführten Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Gemisch beschrieben, bei der zur Abtrennung permeable, eine Pd-Ag-Legierung enthaltende Membranen auf porösen Trägern verwendet werden, wobei der Abtrennvorgang vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 390°C und 540°C und einer Druckdifferenz von vorzugsweise zwischen 1,4 bar bis 100 bar erfolgt.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung zugrunde, mit denen sich hochreiner Wasserstoff aus Methanol in einer verfahrenstechnisch einfachen Weise gewinnen läßt, die sich insbesondere auch gut zur Verwendung in modernen Niedertemperatur-Brennstoffzellen eignet.

Dieses Problem wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie durch Vorrichtungen mit den Merkmalen der Patentansprüche 2, 3 oder 4 gelöst. Es zeigt sich, daß die beanspruchte Kombination der Verfahrensparameter und die verschiedenen, beanspruchten Anlagen zur Verfahrensdurchführung einerseits eine sehr befriedigende Wasserstoffumsetzung und -abtrennung ergeben und sich andererseits gut in moderne Niedertemperatur-Brennstoffzellen integrieren lassen. Dabei läßt sich der Reaktionsablauf durch entsprechende Steuerung des dem Methanol/Wasserdampf-Gemisch beigegebenen Sauerstoffs und damit durch Steuerung des Verhältnisses von partieller Methanol-Oxidation zu Wasserdampfreformierung auf eine gewünschte Reaktionsenthalpie einstellen.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 einen ausschnittweisen Längsschnitt durch einen Rohrbündelreaktor zur Wasserstoffgewinnung aus Methanol mit außenseitiger Wasserstoffabführung und innenseitiger Kühl- oder Heizmöglichkeit,

Fig. 2 einen ausschnittweisen Längsschnitt durch einen Rohrbündelreaktor zur Wasserstoffgewinnung aus Methanol mit innenseitiger Wasserstoffabführung und außenseitiger Kühl- oder Heizmöglichkeit und

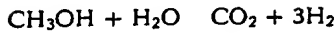
Fig. 3 eine schematische, ausschnittweise Schrägsicht eines plattenförmigen Reaktors zur Wasserstoffgewinnung aus Methanol mit Heiz- oder Kühlmöglichkeit.

Der in Fig. 1 gezeigte Rohrbündelreaktor beinhaltet ein poröses Metallrohr (1), alternativ ist ein Keramikrohr verwendbar, das innenseitig mit einer Beschichtung (2) aus einer Pd/Ag-Legierung versehen ist. Alternativ zu dieser Beschichtung kann die Rohrrinnenwand mit einer Pd/Ag-Folie ausgekleidet sein. Koaxial zum Metallrohr (1) erstreckt sich in dessen innerem eine Temperierleitung (3), durch das ein Temperierfluid (6) zu Heiz- oder Kühlzwecken durchströmt. Der Ringraum (4) zwischen der Temperierleitung (3) und dem Metallrohr (1) ist mit einer Niedertemperatur-Katalysatorschüttung aus Cu/ZnO/Al₂O₃-Material gefüllt und stellt den Reaktionsraum dar. An die Außenseite des Metallrohrs (1) schließt sich ein umgebender Wasserstoffabzugsraum (5) an.

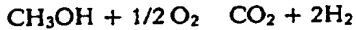
Mit dem solchermaßen aufgebauten Rohrbündelreaktor läßt sich auf folgende Weise Wasserstoff aus Methanol gewinnen. Eine Mischung aus Methanol und Wasserdampf oder eine Mischung aus Methanol, Wasserdampf und Sauerstoff wird durch den Reaktionsraum (4) geleitet. Dabei wird im Reaktionsraum (4) ein bestimmter Druck (p₂) und eine bestimmte Temperatur (T₂) eingestellt. Je nach den Reaktionsbedingungen läuft dann im Reaktionsraum (4) eine endotherme, eine exotherme oder eine autotherme Methanolumwandlungsreaktion ab. Dementsprechend wird im Fall einer endothermen Reaktion ein Heizfluid und im Fall einer exothermen Reaktion ein Kühlfluid als Temperierfluid (6) durch die Temperierleitung (3) geleitet.

Speziell ergibt sich beispielsweise bei einer Temperatur von 500 K im Fall der Einleitung eines Methanol/

Wasserdampf-Gemischs eine Wasserdampfpreformierungsreaktion der Form



für die sich eine positive Reaktionsenthalpie ergibt. Für den Fall der Einleitung eines Methanol/Wasserdampf-Sauerstoff Gemischs läuft bei passendem O_2 -Anteil die Reaktion



ab, also eine partielle Methanol-Oxidation, deren Reaktionsenthalpie negativ ist. Durch entsprechende Steuerung des Sauerstoffanteils im Methanol-Wasserdampf-Gemisch ist eine Kombination beider Reaktionen realisierbar, so daß die Reaktion exotherm, endotherm oder als Spezialfall autotherm eingestellt werden kann. Die Reaktion erfolgt dabei jeweils als selektiv katalytischer Prozeß durch den Kontakt des Gemischs mit der Cu/ZnO/Al₂O₃-Schüttung im Reaktionsraum (4).

Der im ringförmigen Reaktionsraum (4) entstehende Wasserstoff diffundiert durch die selektiv wasserstoffdurchlässige Pd/Ag-Beschichtung (2) und das poröse Trägerrohr (1) nach außen in den Wasserstoffabzugsraum (5), von wo er in nicht weiter gezeigter Weise zu einer zugehörigen Elektrode einer Brennstoffzelle geführt wird. Die Wasserstoffdiffusion wird dabei von einem Druckunterschied zwischen Reaktionsraum (4) und Wasserstoffabzugsraum (5) unterstützt, der sich daraus ergibt, daß im Reaktionsraum (4) typischerweise ein Druck (p_2) zwischen 5 bar und 30 bar und im Wasserstoffabzugsraum ein Druck (p_1) zwischen 1 bar und 5 bar eingestellt wird. Die Temperaturen (T_1 , T_2) betragen in beiden Räumen (4, 5) typischerweise wenigstens etwa 220°C, wobei naturgemäß die Temperatur (T_1) im Wasserstoffabzugsraum (5) meist wenig unterhalb der Temperatur (T_2) im Reaktionsraum (4) liegt.

In Fig. 2 ist eine Variante des Rohrbündelreaktors von Fig. 1 gezeigt, wobei funktionell entsprechende Elemente hier mit gestrichelten Bezugszeichen markiert sind. Der hier gezeigte Rohrbündelreaktor beinhaltet wiederum ein poröses Metall- oder Keramikrohr (1'), das in diesem Fall jedoch außenseitig mit einer Pd/Ag-Beschichtung (2'), alternativ mit einer anliegenden Pd/Ag-Folie, versehen ist. Mit Abstand um dieses poröse Rohr (1') ist koaxial ein metallisches Reaktorausrohr (7) angeordnet. Der Zwischenraum zwischen porösem Rohr (1') und Außenrohr (7) bildet wiederum einen ringförmigen Reaktionsraum (4'), der mit einer Cu/ZnO/Al₂O₃-Niedertemperatur-Katalysatorschüttung gefüllt ist. Der Wasserstoffabzugsraum (5') ist in diesem Beispiel innenliegend als der mittige, vom porösen Rohr (1') umschlossene Raum gebildet. Das Temperierfluid (6') strömt bei diesem Reaktor an der Außenseite des Reaktorausrohrs (7) vorbei, wo ein entsprechender Temperieringraum (3') gebildet ist.

Die mit dem Reaktor von Fig. 2 durchführbaren Verfahrensvarianten der Wasserstoffgewinnung durch Methanolumsetzung entsprechen vollständig, auch was die Einstellung der Verfahrensparameter anbetrifft, den zu Fig. 1 gemachten Ausführungen, auf die an dieser Stelle verwiesen werden kann.

Auch der in Fig. 3 gezeigte Reaktor ist zur Durchführung dieser Verfahrensvarianten der Methanolumsetzung zur Wasserstoffgewinnung, wie sie oben beschrieben wurden, verwendbar. Dieser Reaktor ist in Form eines Plattenwärmetauschers ausgeführt und beinhaltet

zwei parallel zueinanderliegende, poröse Trägerplatten (11a, 11b) aus Metall, alternativ aus Keramik. Der Raum zwischen den beiden porösen Platten (11a, 11b) bildet einen Wasserstoffabzugsraum (15). Auf den voneinander abgewandten Seiten sind die porösen Platten (11a, 11b) mit einer Beschichtung (12a, 12b) aus einer Pd/Ag-Legierung oder alternativ dazu mit einer Pd/Ag-Folie versehen. Diesen Pd/Ag-beschichteten Flächen (12a, 12b) wiederum liegen mit Abstand parallel Wärmeübertragungsplatten (13a, 13b) aus Metall gegenüber, die mit ihren der jeweiligen Pd/Ag-Schicht (12a, 12b) abgewandten Seiten an einen nicht weiter gezeigten Temperierraum (17) angrenzen, in dem sich je nach Bedarf ein Heiz- oder Kühlmedium befindet. Auf ihren den Pd/Ag-Schichten (12a, 12b) zugewandten Seiten sind die Wärmeübertragungsplatten (13a, 13b) mit einer Beschichtung (16a, 16b) aus Cu/ZnO/Al₂O₃-Niedertemperatur-Katalysatormaterial versehen.

Die in nicht näher gezeigter Weise über wenigstens eine Seite miteinander in Verbindung stehenden Zwischenräume (14a, 14b) zwischen je einer Wärmeübertragungsplatte (13a, 13b) und einer porösen Platte (11a, 11b), bilden damit zusammen den Reaktionsraum, in welchem durch Einleiten von Methanol, Wasserdampf und einem steuerbaren Anteil an Sauerstoff die Wasserdampfpreformierungsreaktion oder die partielle Methanol-Oxidationsreaktion bzw. Mischformen der beiden Reaktionen ablaufen. Bezüglich Verfahrensdurchführung einschließlich der Einstellung der Verfahrensparameter gilt wiederum das oben zu Fig. 1 Gesagte. Der dadurch in den beiden Zwischenräumen (14a, 14b) entstehende Wasserstoff diffundiert durch die Pd/Ag-Schichten (12a, 12b) und die porösen Trägerplatten (11a, 11b) in den Wasserstoffabzugsraum (15), von wo er wiederum in nicht näher dargestellter Weise einer Brennstoffzelektrode zugeführt wird.

Als Variante des Plattenreaktors von Fig. 3 kann anstelle der Katalysatorbeschichtungen (16a, 16b) an den Innenseiten der Wärmeübertragungsplatten (13a, 13b) vorgesehen sein, die reaktionsraumbildenden Zwischenräume (14a, 14b) mit einer entsprechenden Katalysatorschüttung, wie sie zu den Fig. 1 und 2 beschrieben ist, aufzufüllen. Eine weitere, mit den beiden obigen Realisierungen des Plattenreaktors kombinierbare Variante von Fig. 3 besteht darin, anstelle des als Wasserstoffabzugsraum dienenden Zwischenraums (15) eine hochporöse Zwischenschicht anzuordnen, die einerseits als mechanischer Stützkörper dient und andererseits so gestaltet ist, daß sie Wasserstoff aufzunehmen vermag, der an einer oder mehreren Stirnseiten dieser hochporösen Zwischenschicht abgesaugt werden kann.

Mit allen oben beschriebenen Reaktoren läßt sich folglich ein für den Einsatz in modernen Brennstoffzellen geeigneter Verfahrensablauf zur Wasserstoffgewinnung aus Methanol mittels Wasserdampfpreformierung und/oder partieller Methanol-Oxidation verwirklichen. Insbesondere ist es möglich, den Prozeßwasserstoff sehr rasch dem Reaktionsraum zu entziehen, was infolge der O_2 -Anwesenheit wichtig ist, und zwar unmittelbar durch totalelektive Abtrennung aus dem Reaktionsraum.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wasserstoffgewinnung mittels partieller Oxidation und/oder Wasserdampfpreformierung von Methanol, dadurch gekennzeichnet, daß

— als Reaktionskatalysator ein Cu/ZnO/

Al_2O_3 -Niedertemperaturkatalysator verwendet wird,

— zwischen einem Reaktionsraum (4) und einem Wasserstoffabzugsraum (5) eine poröse Metall- oder Keramik-Trennwand (2) angeordnet ist, die zum Reaktionsraum hin mit einer Schicht (2) aus einer Pd/Ag-Legierung versehen ist,

— die Temperatur im Reaktionsraum mindestens etwa 220°C ,

— der Druck im Reaktionsraum zwischen etwa 5 bar und etwa 30 bar und

— der Druck im Wasserstoffabzugsraum zwischen etwa 1 bar und etwa 5 bar beträgt und

— als Reaktionsgemisch eine Mischung aus Methanol, Wasserdampf und einem steuerbaren Anteil an Sauerstoff in den Reaktionsraum geführt wird.

2. Vorrichtung zur Wasserstoffgewinnung mittels partieller Oxidation und/oder Wasserdampfreformierung von Methanol, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 eingerichtet ist und hierzu folgende Elemente beinhaltet:

— ein poröses Metall- oder Keramikrohr (1),

das innenseitig eine Schicht (2) aus einer Pd/Ag-Legierung trägt und an das sich außenseitig der Wasserstoffabzugsraum (5) anschließt,

— eine durch das Innere des porösen Rohres (1) durchgeführte Temperierleitung (3) und

— eine Niedertemperatur-Reformierungskatalysatorschüttung aus $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Material im Ringraum (4) zwischen Temperierleitung und porösem Rohr, der als Reaktionsraum dient und durch den ein Gemisch aus Methanol, Wasserdampf und einem steuerbaren Anteil Sauerstoff hindurchführbar ist.

3. Vorrichtung zur Wasserstoffgewinnung mittels partieller Oxidation und/oder Wasserdampfreformierung von Methanol, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 eingerichtet ist und hierzu folgende Elemente beinhaltet:

— ein poröses Metall- oder Keramikrohr (1'), das den Wasserstoffabzugsraum (5') umgrenzt und außenseitig mit einer Schicht (2') aus einer Pd/Ag-Legierung versehen ist,

— ein das poröse Rohr coaxial mit Abstand umgebendes, metallisches Reaktoraußenrohr (7), das außenseitig von einem Temperierfluid (6') anströmbar ist, und

— eine Niedertemperatur-Reformierungskatalysatorschüttung aus $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Material im Ringraum (4') zwischen porösem Rohr und metallischem Außenrohr, der als Reaktionsraum dient und durch den ein Gemisch aus Methanol, Wasserdampf und einem steuerbaren Anteil Sauerstoff hindurchführbar ist.

4. Vorrichtung zur Wasserstoffgewinnung mittels partieller Oxidation und/oder Wasserdampfreformierung von Methanol, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 eingerichtet ist und hierzu folgende Elemente beinhaltet:

— zwei sich gegenüberliegende, poröse Platten (11a, 11b), die zwischen sich den Wasserstoffabzugsraum (15) bilden und auf ihren abgewandten Seiten mit einer Schicht (12a, 12b)

aus einer Pd/Ag-Legierung versehen sind, und — den Pd/Ag-Schichten (12a, 12b) mit Abstand gegenüberliegende Wärmeübertragungsplatten (13a, 13b), die auf ihren den Pd/Ag-Schichten (12a, 12b) zugewandten Seiten jeweils mit einer Schicht (16a, 16b) aus $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Niedertemperatur-Katalysatormaterial versehen sind und mit ihren gegenüberliegenden Seiten an einen Temperierraum (17) angrenzen, wobei durch die den Reaktionsraum bildenden Zwischenräume (14a, 14b) zwischen je einer Wärmeübertragungsplatte und einer porösen Platte ein Gemisch aus Methanol, Wasserdampf und einem steuerbaren Anteil Sauerstoff hindurchführbar ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

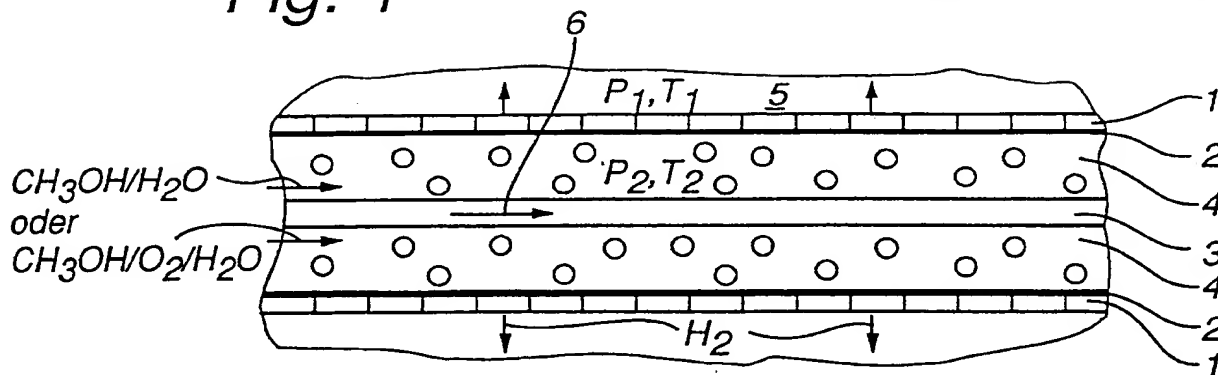


Fig. 2

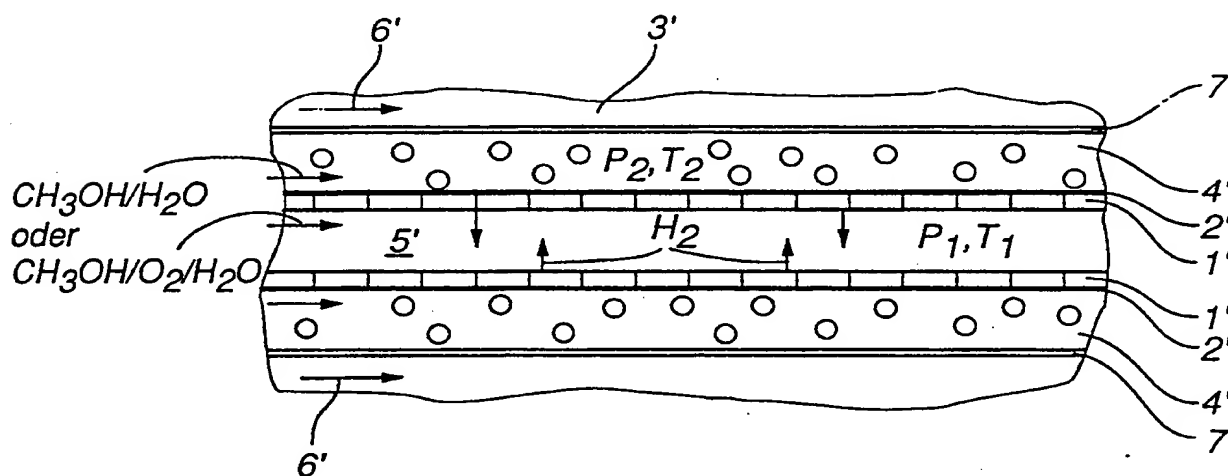


Fig. 3

